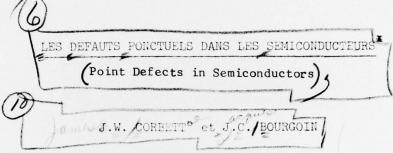


Presented the Poitfer Meeting of the French Physical Society June 1977. To be published in J. de. Physique.



DECOLOGICA SAL



Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure**
Tour 23, 2 place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05

(1) 1944/ (2) 12p.

DI NO.

* Travail partiellement subventionné par la NASA (Contrat NSG 3095)
et l'Office of Naval Research (Contrat NGC 14-75-C-09195) (NR 322-009)

Permanent address: Physics Department, SUNYA, Washington Avenue, Albany, N.Y. 12222, U.S.A.

Laboratoire associé au C.N.R.S.

DISTRIBUTION STATEMENT A
Approved for public release;
Distribution Unlimited

406685

Résumé

On passe en revue les propriétés électroniques et les propriétés de transport atomique des défauts dans les semiconducteurs en indiquant, et prenant exemple sur le cas le mieux connu, le silicium, les domaines où il y a manque d'information et de compréhension.

I - Introduction

Par "défaut ponctuel" nous entendons toute rupture locale de périodicité du réseau cristallin, excluant ainsi tout défaut à une ou plusieurs dimensions. Il s'agit de défauts intrinsèques (lacune ou interstitiels), extrinsèques (impuretés interstitielles ou substitutionnelles) ou combinaison de défauts intrinsèques et extrinsèques (défauts complexes). Un défaut est caractérisé par sa configuration électronique (c'est-à-dire par les fonctions d'onde ψ_i associées aux électrons liés i et par les niveaux d'énergie ε_i de ces électrons) et par sa configuration atomique (incluant la distortion du réseau qui l'entoure), lesquelles ne sont évidemment pas indépendantes.

La connaissance des propriétés électroniques des défauts ponctuels est importante parce que toutes les propriétés d'un matériau semiconducteur sont dépendantes de la présence de ces défauts : propriétés mécaniques (liées à la mobilité des dislocations, elle-même fonction de la présence de points d'ancrage que peuvent être certains défauts ponctuels), propriétés vibratoires (modes localisés), propriétés de transport atomique (liées, par exemple, à la présence de lacunes) et surtout propriétés électroniques.

Nous ne considèrerons ici que l'influence des défauts ponctuels sur les propriétés électroniques et sur les propriétés de transport atomique qui sont au centre de l'intérêt présenté par les semiconducteurs. Les propriétés électroniques (conductivité, photoconductivité, résonance paramagnétique électronique, absorption optique, luminescence, recombinaison non radiative, etc) se déduisent, au moins en principe, de la structure électronique (ψ_1 , ε_1). Les propriétés de transport atomique sont importantes aussi puisqu'elles donnent lieu aux phénomènes de diffusion, de dopage et donc à la réalisation de dispositifs utilisant les propriétés électroniques.

Nous discuterons principalement le cas des défauts dans le silicium parce que c'est dans ce matériau qu'ils ont été le plus étudié et qu'ils sont le mieux connu. Lorsque nous trouverons un manque d'information dans le cas du silicium, l'argument aura encore plus de force pour les autres semiconducteurs.

Pour consulter des revues récentes sur les défauts ponctuels dans le silicium, le germanium, le diamant et les semiconducteurs composés 2-6 et 3-5, voir les références 1 à 5 respectivement.

II - Structure électronique

A. Théorie

La détermination de la structure électronique d'un défaut dans un semiconducteur est toujours un problème non résolu. Seule la théorie de la masse effective et son extension peut rendre compte avec succès de la structure électronique des centres peu profonds, hydrogénoïdes, que sont les impuretés substitutionnelles (des groupes III et V dans les semiconducteurs du groupe IV) et les in pretés isoélectroniques.

Les centres correspondant . A tats plus localisés ne peuvent pas être décrits dans l'approximation de la masse effective. Les théories alors utilisées : méthode de pseudopotentiel, méthode des fonctions de Green, méthodes de liaisons fortes, méthode " X_{α} ", n'ont pas encore apporté de résultats véritablement satisfaisants . Seule les méthodes LCAO, dans des approximations très simplifiées, appliquées à des amas d'atomes représentant le défaut et son environnement, ont permis d'obtenir des résultats qualitativement raisonnables. Ce type de néthode présente deux avantages : il rend accessible facilement des grandeurs qui sont directement comparables avec celles qui sont obtenues expérimentalement; il permet le calcul de l'énergie totale du système, c'est-à-dire qu'il rend possible la détermination de la configuration atomique du défaut, c'est-à-dire la distortion du réseau autour du défaut (en minimisant l'énergie totale par rapport aux positions atomiques).

La méthode LCAO a été utilisée ians l'approximation de Hückel étendue d'abord dans le cas du diamant (tore et azote substitutionnels, lacune et interstitiel), puis dans le cas du silicium (lacune et interstitiel, dilacune, toutes sortes d'impuretés interstitielles). On peut penser qu'une telle méthode, lorsqu'on lui aura apporté un certain nombre de perfectionnements, tels que : utilisation de la self-consistance, établis-

sement de conditions aux limites (potentiel de surface pour tenir compte du fait que l'amas d'atomes considéré n'est pas un cristal infini), calcul moins approximatif de l'énergie totale (c'est-à-dire n'approchant pas l'énergie de Roothaan-Hartree-Fock par la somme des énergies à un électron) pourra donner des résultats plus quantitatifs.

B. Expérience

Du point de vue expérimental les renseignements sur la structure électroniques des défauts sont obtenus par différentes techniques. Les mesures électriques (résistivité, effet Hall) et optiques (absorption, luminescence, photoconductivité) renseignent sur la concentration des défauts, leurs différents états de charge possibles, la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Les expériences de résonance paramagnétique électronique permettent de faire une cartographie de la fonction d'onde de l'électron associé au défaut et donnent la symétrie du défaut. L'utilisation d'une contrainte uniaxiele et/ou d'une lumière polarisée associée avec les méthodes optiques est aussi un moyen d'obtenir la symétrie du défaut. Enfin, les mesures de durée de vie sophistiquées (par exemple la méthode dite "deep level transient spectroscopy"), qui se développent en ce moment, vont donner les sections de capture et devraient permettre d'étudier les mécanismes de recombinaison non radiative. En général, il faut la conjonction de plusieurs techniques pour obtenir une connaissance complète de la structure électronique d'un défaut. Toutes les techniques ne marchent pas à tous les coups : la résonance paramagnétique électronique qui a permis d'identifier un très grand nombre de défauts dans le silicium n'a rien donné dans le germanium (probablement parce que les temps de relaxation y sont trop courts) et peu de choses dans le diamant (il y a souvent trop de centres paramagnétiques - dont on ne peut pas contrôler la présence - qui se superposent).

On a ainsi déterminé les niveaux d'énergie associés à un certain nombre d'impuretés dans le silicium (fig. 1), le germanium et dans une moindre mesure dans le diamant (azote et bore substitutionnels) et les semiconducteurs composés. On a identifié un grand nombre de défauts créés par irradiation dans le silicium: lacune, associations de lacunes entre elles (dilacune, etc), associations de lacunes avec des impuretés (fig. 2), quelques interstitiels d'impuretés (Al, B, C) et paires d'impuretés (C-C, Al-Al, Ga-Ga). Dans le germanium et le diamant très peu d'identification ont été faites de façon incontestable. Dans les semiconducteurs composés

il y a maintenant un nombre raisonnable de défauts qui ont été identifiés 1,5, en particulier dans les composés 2-6 (lacunes de métal ou de chalcogénure, la paire lacune interstitiel dans Zn Se 10 et une grande variété de complexes lacune métal avec des impuretés) pour lesquels la résonance paramagnétique se révèle être un outil de choix.

On a donc jusqu'à présent une idée assez claire des défauts et de leur comportement que dans le cas du silicium, bien que toutes les caractéristiques de ces défauts ne soient pas encore connues. Il y a pourtant une exception de taille : l'interstitiel n'a jamais été observé. Watkins 11 a démontré que l'apparition d'interstitiels d'aluminium après irradiation aux électrons à la température de l'hélium liquide implique la mobilité de l'interstitiel de silicium à 4,2 °K au moins sous irradiation. (Le problème plus général de la mobilité de défauts sans énergie d'activation thermique en présence des paires électron-trou ou ionisation sera évoqué au paragraphe suivant). Il y a en ce moment un certain nombre d'expériences en cours pour essayer d'obtenir des informations sur cet interstitiel.

III - Transport atomique

La compréhension du comportement d'un défaut du point de vue transport atomique nécessite la connaissance des énergies de formation (\mathbb{E}_F) et de migration (\mathbb{E}_M) et des variations d'entropies associées $(S_F \text{ et } S_M)$. Nous n'évoquerons pas ici les problèmes (dont l'importance pratique est très grande) posés par les coefficients de ségrégation et par les solubilités d'impuretés pour lesquels il n'existe aucune théorie qui permette de comprendre les résultats obtenus ou de prévoir les résultats pour les impuretés, nombreuses, non encore étudiées. Nous nous contentons de donner dans les figures 3 et 4 les éléments pour lesquels des mesures de solubilité ont été faites et les diagrammes de phase étudiés dans le silicium de façon à donner, là encore, une idée du travail qui reste à faire dans ce domaine.

A. Théorie

Les théories qui permettent le calcul des énergies E_F et E_M sont encore dans l'enfance. On a calculé ces quantités dans le cas de la lacune dans le germanium et le silicium en utilisant soit une approche

classique (on prend un potentiel de Morse pour représenter les forces de liaison 12), soit une approche quantique (d'orbitales moléculaires ou de bande). Vu les approximations faites dans de tels calculs, les résultats ne peuvent au mieux être considérés que comme des estimations grossières. Par exemple le calcul à base de potentiel de Morse postule une répartition particulière des liaisons; il ne tient pas compte des effets de charge qui, l'expérience l'a montré, sont prépondérantes; il donne des distortions atomiques qui n'ont rien à voir avec celles observées expérimentalement. On peut d'ailleurs s'étonner que toutes ces approches si différentes les unes des autres, appliquées à la lacune, donnent des résultats semblables et qui sont ceux auxquels on s'attend d'après l'expérience.

L'énergie E_M peut aussi être obtenue en calculant la variation de l'énergie totale avec la position du défaut. (C'est la différence des énergies de formation calculées au point de selle et dans la position d'équilibre). On a ainsi calculé E_M pour la lacune en utilisant le potentiel de Morse et pour un certain nombre d'interstitiels dans le diamant et le silicium en utilisant la méthode de Hückel étendue (dans l'approximation où l'énergie totale est la somme des énergies à un électron, c'est-à-dire en supposant que les répulsions électron - électron compensent exactement les répulsions noyau - noyau). Il y a enfin une autre approche classique, due à Weiser 13, qui permet le calcul de E_M pour des interstitiels chargés; cette méthode, toute aussi qualitative que les autres, présente l'avantage d'illustrer les possibles effets de la charge d'un défaut sur sa migration 14.

La connaissance du coefficient de diffusion nécessite aussi le calcul des variations d'entropies $\mathbf{S_F}$ et $\mathbf{S_M}$ dues au fait que la présence du défaut modifie le désordre vibrationnel. Le calcul de la variation de fréquence de vibration due à la présence d'une impureté interstitielle ou substitutionnelle, ou d'un défaut, est difficile et n'a été entrepris que dans quelques cas 15 .

B. Expérience

Expérimentalement, seule l'énergie E_M peut être obtenue directement : en produisant les défauts hors d'équilibre (par irradiation ou trempe). Les énergies de formation (de lacunes) ne sont obtenues qu'indirectement (sous la forme $E_F^{}+E_M^{}$) par différentes techniques : autodiffusion, diffusion d'impuretés, précipitation.

Les résultats obtenus dans le silicium et le germanium ne sont pas compris du tout; c'est encore pire dans les semiconducteurs composés. Considérons d'abord les expériences d'autodiffusion. Cellesci sont résumées dans le figure 5 pour le silicium. On constate une variation du coefficient d'autodiffusion Q = EF + EM (typiquement de 4,3 à 5,1 eV) qui conduit à un facteur d'entropie de l'ordre de 15 k beaucoup plus grand que ce que les théories laissent prévoir (de l'ordre de 1 à 4 k). Il est à noter aussi que ces résultats ne s'accordent pas avec les valeurs de E_{M} et E_{π} (pour la lacune) obtenues par le calcul si on prend pour E_M la valeur mesurée, à basse température, par Watkins 16 (de l'ordre de 0.3 eV). Des explications aussi nombreuses que peu satisfaisantes ont été proposées pour expliquer cette variation de Q et/ou le grand facteur d'entropie : défaut (interstitiel ou lacune) étendu, paire de demi-lacune, dilacune, effet de diffusion accéléré par ionisation, etc... Il se peut en fait que ce comportement de l'autodiffusion - bien que non particulier au silicium - soit lié à un artefact : la présence d'une impureté (la concentration de lacune serait fixée par la concentration de fer présente dans le matériau 17).

Considérons maintenant les expériences de diffusion d'impuretés. Comme la figure 6 le montre, les impuretés pour lesquelles des mesures (au moins une !) de diffusion ont été faites dans le silicium sont assez nombreuses (le fait que la diffusion ait été étudiée ne signifie pas que la question soit résolue); mais ce n'est pas le cas dans les autres semiconducteurs. Pour schématiser, nous considèrerons deux types de diffusion : celle, typiquement des éléments substitutionnels des groupes III et V (dans un semiconducteur au groupe IV) qui se fait par un mécanisme lacunaire et celle qui se fait par un mécanisme intertitiel. Nous pouvons - faute de théorie - analyser les résultats expérimentaux pour tenter de savoir quels sont les paramètres qui jouent un rôle prépondérant dans chacune de ces types de diffusion. Dans la diffusion interstitielle l'énergie d'activation de la diffusion est l'énergie de migration de l'interstitiel. Il apparait clairement 18 dans ce cas, cette énergie d'activation pouvant être beaucoup plus faible pour des ions de grande taille (l'or par exemple) que pour des ions de petite taille (le lithium par exemple), que les effets de taille et de masse jouent un rôle négligeable devant un autre effet qui ne peut être qu'un effet électrostatique lié à la charge de l'ion diffusant. Les effets de charge jouent aussi un

rôle - par l'intermédiaire du niveau de Fermi - dans la diffusion d'impureté substitutionnelle, mais ce rôle est moins grand que dans le cas d'une diffusion interstitielle par le fait même que l'énergie d'activation est cette fois la somme de l'énergie de migration de l'impureté et de l'énergie de formation de la lacune.

Le rôle de l'effet de charge du défaut sur sa migration est maintenant qualitativement compris : la position d'équilibre et la hauteur de la barrière pour la migration dépendent de la charge du défaut. Un changement d'état de charge peut entraîner des situations où la diffusion est simplement accélérée (diminution de la hauteur de la barrière à la migration) jusqu'à des situations où la diffusion n'est plus thermiquement stimulée (changement du point de selle en position d'équilibre et vice-versa) sous ionisation 19. Mais il reste à trouver une théorie plus satisfaisante que celle proposée par Weiser qui prenne en compte ces effets de charge dans le calcul des énergies de formation et de migration.

IV - Conclusion

L'état des connaissances sur les défauts dans le silicium est suffisant pour pouvoir utiliser la technologie de la diffusion, commencer à développer la technologie par implantation d'ions et rêver d'utiliser la technologie par diffusion accélérée (la présence de défauts créés en excès par une irradiation ou même par la présence d'une ionisation peut augmenter la vitesse de diffusion; l'ionisation produite par une irradiation - par des particules énergétiques ou un faisceau laser - peut augmenter le taux de guérison des défauts à une température donnée). Il faudra encore beaucoup de travaux fondamentaux pour en arriver au même stade de connaissances dans les semiconducteurs autres que le silicium.

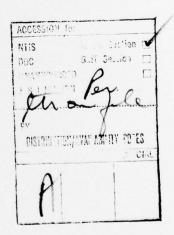
La compréhension des phénomènes - en particulier ceux de transport atomique - est encore très fragmentaire. A ce stade il parait évident qu'un effort de compréhension doit être fait si on veut faire avancer les technologies. Les techniques expérimentales à disposition sont maintenant suffisantes pour que l'on puisse espérer obtenir relativement aisément les informations manquantes et donc progresser dans la compréhension des phénomènes.

Références

- J.W. Corbett, J.C. Bourgoin, L.J. Cheng, Y.H. Lee, P.M. Mconey and C. Weigel. Radiation effects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1977), Conf. Series 31, p. 1.
- 2. T.V. Mashovets. Radiation effects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1977), Conf. Series 31, p.30.
- 3. C.D. Clark and E.W.J. Mitchell. Radiation effects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1977), Conf. Series 31, p. 45.
- 4. G.D. Watkins. Radiation effects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1977), Conf. Series 31, p. 95.
- 5. D.V. Lang. Radiation effects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1977), Conf. Series 31, p. 70.
- 6. F. Bassani, G. Iadonisi et B. Preziosi. Rep. Prog. Phys. 37, 1099 (1974).
- A.B. Lidiard. Radiation Damage and Defects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1973), Conf. Series 16, p. 238.
- 8. R.P. Messmer et G.D. Watkins. Radiation Damage and Defects in Semiconductors (The Institute of Physics, London, 1973), Conf. Series 16, p. 255.
- 9. M. Astier et J.C. Bourgoin. Physics of Semiconductors, ed. F.G. Fumi (Marves, Rome 1976), p. 599.
- 10. G.D. Watkins. Lattice Defects in Semiconductors (Institute Phys. Conf. Ser. 23, p. 338, 1975).
- 11. G.D. Watkins. J. Phys. Soc. Japan, 18, 22 (1963).
- 12. R.A. Swalin. J. Phys. Chem. Solids 18, 290 (1961).
- 13. K. Weiser. Phys. Rev. 126, 1427 (1962).
- 14. J.C. Bourgoin et J.W. Corbett. Lattice Defects in Semiconductors (The Institute of Physics), Conf. Series 23, p. 149 (1975).
- 15. C.P. Flynn "Point defects and diffusion", (Clarendon Press, Oxford 1972), chap. 4.
- G.D. Watkins. Radiation Effects on Semiconductor Components, ed. F. Cambou (Journées d'Electronique, Toulouse 1967), p. A1.
- 17. Y.H. Lee, R.L. Kleinhenz et J.W. Corbett, à paraître.
- 18. J. Bourgoin et J.W. Corbett. Diffusion dans les milieux condensés. Conf. INSTR (1976), à paraître.
- 19. J.C. Bourgoin et J.W. Corbett. Phys. Letters, 38A, 135 (1972).

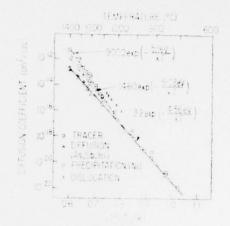
Légendes des Figures

- Fig. 1 Tableau périodique montrant les éléments pour lesquels la détermination des niveaux a été faite dans le silicium.
- Fig. 2 Tableau périodique montrant les éléments pour lesquels l'association avec une lacune a été observée dans le silicium.
- Fig. 3 Tableau périodique montrant les éléments pour lesquels la solubilité a été mesurée dans le silicium.
- Fig. 4 Tableau périodique montrant les éléments pour lesquels les diagrammes de phases ont été établis dans le silicium.
- Fig. 5 Variation des coefficients de diffusion (auto et impureté) avec la température dans le silicium.
- Fig. 6 Tableau périodique montrant les éléments pour lesquels la diffusion a été étudiée dans le silicium.

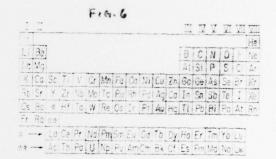


1	er.											III	N	V	VI	VI	VI
H		_	-			-											He
-	Re										1	9	C	N	0	F	Ne
-	Ma													P			A
	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Go	Ge	As	Se	Br	Kr
			7.	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	X
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	ŤΙ	Pb	Bi	Po	At	R
Fr	Ro	**															7
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	1
	Down to Barbon		Th	D _n	111	No	Pi	Arr	Cm	RI	CF	Fe	Fm	Md	No	LW	

I	I											III	N	V	VI	W	*
H	Be	1										8	C	N	0	F	Ne
Na	Mg											AL	Si	P	S	CI	A
K	Ca	Sc	T	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	K
20	Sr	Y	20	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	in	Sn	Sb	Te	1	X
C5	Ba	*	HF	Tg	W	Re	Os	Ir	Pi	Au	Hg	71	Pb	81	Po	At	R
=	Ra	**															
×		Lg	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Po	U	Np	Pu	Art	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	



F. G. 5



BEST AVAILABLE COPY

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE (When Data Entered)

TECOLITY CEASSIFICATION OF THIS PAGE (When Date 2	10100)							
REPORT DOCUMENTATION PA	READ INSTRUCTIONS BEFORE COMPLETING FORM							
1. REPORT NUMBER 2.	GOVT ACCESSION NO.	3. RECIPIENT'S CATALOG NUMBER						
4. TITLE (end Subtitle)	5. TYPE OF REPORT & PERIOD COVERED							
LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES	PREPRINT							
Elis bernete l'enere de l'enere		6. PERFORMING ORG. REPORT NUMBER						
7. AUTHOR(s)		8. CONTRACT OR GRANT NUMBER(*)						
James W. Corbett and Jacques C. Box	N00014-75-C-0919							
9. PERFORMING ORGANIZATION NAME AND ADDRESS	/	PROGRAM ELEMENT, PROJECT, TASK AREA & WORK UNIT NUMBERS						
State University of N.Y. at Albany								
Physics Department								
Albany, New York 12222								
11. CONTROLLING OFFICE NAME AND ADDRESS	12. REPORT DATE 6/77							
and an Maria Bughangu	13. NUMBER OF PAGES							
OFFICE OF NAVAL RESEARCH	9							
14. MONITORING AGENCY NAME & ADDRESS(If different for	15. SECURITY CLASS. (of this report)							
	Unclassified							
	15a, DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE							
16. DISTRIBUTION STATEMENT (of this Report)								
DESTRIC	UTION STATEMEN	<u> </u>						
	ved for public role	105e,						
Appro	d .							
	stribution Unlimited							
17. DISTRIBUTION STATEMENT (of the abstract entered in	Block 20, 11 Gillerent trop	н керопу						
18. SUPPLEMENTARY NOTES								
	the Franch Dh.	raical Society June 1977						
Presented at the Poitier Meeting of	the Franch Fny	Sical Society, Suite 1977						
To be published in J. de Physique								
19. KEY WORDS (Continue on reverse alde if necessary and i	dentify by block number)							
20. ABSTRACT (Continue on reverse side if necessary and in	fentify by block number)							
On passe en revue les propriété	électroniques	et los propriétés de trans-						
port atomique des défauts dans les se	emiconducteurs e	en indiquant, et prenant						
exemple sur le cas le mieux connu, le	silicium, les	domaines où il y a manque						
d'information et de compréhension.								

DD 1 JAN 73 1473

EDITION OF 1 NOV 65 IS OBSOLETE 5/N 0102-LF-014-6601 406685